Доклады Академии наук СССР
1987. Том 296, № 1

УДК 62–278.54.18:537 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик АН УССР Л.А. КУЛЬСКИЙ, Н.И. ЖАРКИХ,
Т.В. КНЯЗЬКОВА, А.Э. ЯРОЩУК

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАН ОТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Для целей обратноосмотического разделения растворов электролитов предложено в настоящее время много типов мембран, различающихся по химическому составу, структуре, эксплуатационным свойствам [1, 2]. Для объективного сравнения мембран различных типов и обоснованного выбора для какой-либо конкретной цели необходимо из показателей, характеризующих мембрану, выбрать наиболее информативные, а затем получить для этих последних надежные количественные оценки. Такая работа, равно необходимая как для создания мембранных технологий на базе уже существующих мембран, так и для дальнейшего поиска в этой области (например, исследования методов модификации мембран и механизма обратного осмоса), может быть выполнена только путем обработки обширных систематических экспериментальных данных методами математической статистики. Цель данного сообщения – продемонстрировать плодотворность такого подхода на примере изучения взаимосвязи селективности и гидродинамической проницаемости ацетатцеллюлозных мембран различных типов в условиях обратного осмоса.

Экспериментальные исследования проводили на ацетатцеллюлозных мембранах "Владипор" серий МГА и УАМ различных марок. Гидродинамическую проницаемость и селективность определяли по растворам сульфата натрия с концентрацией 0,014–0,035 моль/л, т.е. в области, где эти показатели не зависят от концентрации [1], при постоянных давлении (5 МПа), температуре ($25 \pm 0{,}5\ ^\circ C$) и pH (7).

Разделение осуществляли в проточной ячейке с напорной камерой в виде канала, который обеспечивает равномерное течение раствора над поверхностью мембраны. Тангенциальная скорость течения составляла 1 м/с, что сводило к минимуму концентрационную поляризацию [1]. Исследуемые образцы мембран предварительно подвергали длительной усадке (в течение 8–16 ч) и их водопроницаемость и селективность принимали равными установившимся значениям. Установившимися считали показатели, не изменявшиеся на протяжении 4 ч. Селективность определяли по иону натрия, концентрацию которого оценивали на ионопламенном фотометре ПАЖ-1.

Существование взаимосвязи селективности и гидродинамической проницаемости мембран – факт общеизвестный [1]; предварительный графический анализ полученного экспериментального материала согласуется с этим утверждением (рис. 1). Для количественного описания взаимосвязи проведен регрессионный анализ 58 наблюдений. Из исследованных уравнений регрессии наилучшим оказалось уравнение вида

$$(1)\qquad y \equiv \ln\left(\frac{1}{1-R}\right) = A_1 + \frac{A_2}{\sqrt{Q}},$$

где R – задержка электролита, Q – гидродинамическая проницаемость мембраны

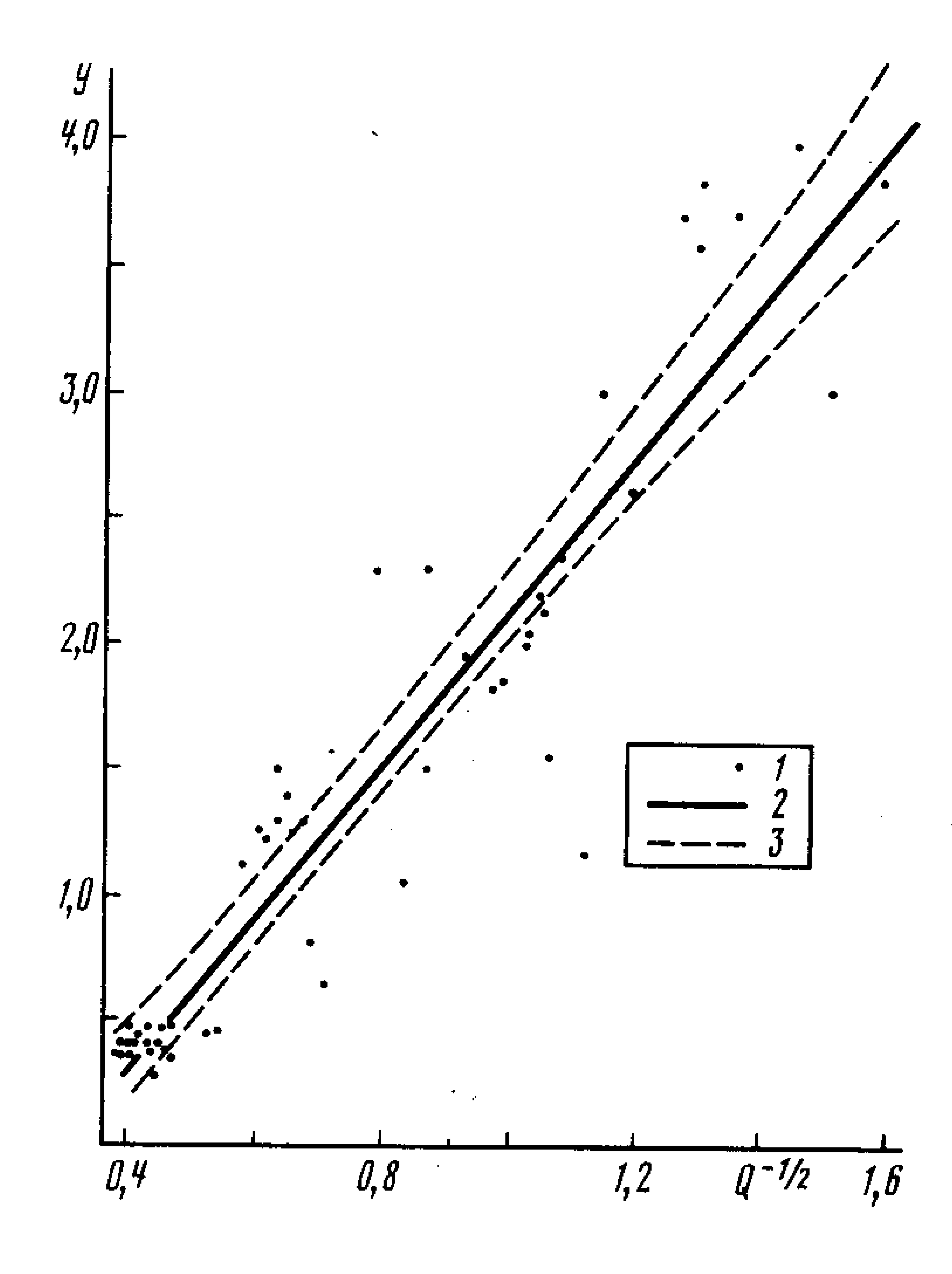


Рис. 1. Линейная связь преобразованной селективности и преобразованной проницаемости мембран. *1* – результаты измерений; *2* – линия регрессии [1, 2]; *3* – границы доверительной зоны для линии регрессии при доверительной вероятности 95%

(л/(м^2 · ч · бар)), A_1, A_2 – параметры регрессионной модели. Точечные оценки их:

(2) $\quad A_1 = -0{,}8336; \quad A_2 = 3{,}046.$

Оценка значимости параметров показала, что величина A_1 отклоняется от нуля на 7,3 стандартных квадратичных отклонения, A_2 – на 20,7 стандартных отклонения. Если предположить, что эти коэффициенты имеют распределение Стьюдента с 55 степенями свободы, то полученные оценки являются значимыми даже при уровне значимости 10^{-8}. Аппроксимация остатков нормальным распределением с нулевым средним и дисперсией, равной остаточной дисперсии, показала, что предположение о нормальности распределения весьма вероятно (число классов – 6, величина критерия согласия χ^2 = 8,158, уровень значимости при 4 степенях свободы – 0,085). Таким образом, апостериори обоснована применимость распределения Стьюдента.

В процессе обработки установлено, что из 58 исходных наблюдений одно (с координатами Q = 3,571, y = 2,718) является резко выделяющимся. Этот образец имел самую низкую проницаемость из всех испытанных, но при этом аномально низкую селективность: она отклонялась от значения, предсказываемого по (1), (2), на 5, 6 стандартных отклонений. Ввиду установленного эмпирического факта нормальности распределения остатков появление такого большого отклонения в выборке данного объема практически невероятно; разумнее предположить, что такое отклонение обусловлено дефектами данного образца. Все излагаемые результаты получены после отбрасывания этого аномального наблюдения.

Коэффициент детерминации модели (1), (2) составляет 0,886. Наличие такой тесной и статистически достоверной взаимосвязи между селективностью и производительностью мембран позволяет утверждать, что информативным является только один из этих показателей – другой может быть с достаточной точностью рассчитан по уравнению (1) или аналогичному уравнению регрессии проницаемости на селективность, которое в силу линейности обоих уравнений будет обладать всеми статистическими свойствами уравнения (1). Важно отметить, что зависимость ионной селективности от гидродинамической проницаемости ацетатцеллюлозных мембран разных серий – МГА и УАМ, предназначенных соответственно для обратного осмоса и ультрафильтрации, подчиняется одному закону. Проверка показала, что даже для микрофильтрационных мембран "Владипор" из ацетатцеллюлозы серии МФА–МА начальных марок (№1 – 5), испытанных в аналогичных условиях, разделительные свойства описываются (1), (2).

Еще один показатель мембраны – ее марка. Этот показатель, имеющий дискретный ряд значений, тесно связан с проницаемостью мембран. Если мы вычислим

Таблица 1

Корреляция марки и гидродинамической проницаемости ацетатцеллюлозных мембран

Марка мембраны	Средняя проницаемость, л/(м² · ч · бар)	Границы "сферы притяжения", л/(м² · ч · бар)		Число опытов	Число ошибочных классификаций
		нижняя	верхняя		
МГА-95	0,437	0,0	0,507	2	0
УАМ-30	0,577	0,507	0,641	3	0
МГА-90	0,705	0,641	0,800	3	2
МГА-80	0,895	0,800	1,05	10	4
УАМ-50	1,207	1,05	1,60	3	1
УАМ-100	1,997	1,60	2,12	3	3
УАМ-150	2,234	2,12	2,38	4	3
УАМ-200	2,521	2,38	2,77	4	3
УАМ-300	3,019	2,77	4,37	3	1
УАМ-400	5,729	4,37	6,09	20	9
УАМ-500	6,443	6,09		2	0

среднюю гидродинамическую проницаемость для мембран каждой марки и затем упорядочим марки по возрастанию этой величины (см. табл. 1), то коэффициент ранговой корреляции Спирмэна между производительностью и маркой мембраны составит 0,9497. Такая тесная корреляция частично может быть обусловлена тем, что присвоение рангов маркам мембран произведено здесь не априори, а на основе данных о проницаемости. От этого недостатка свободен другой метод статистической обработки – дисперсионный анализ. Применив его к сравнению средних производительностей и вычислив критерий Фишера для сравнения дисперсий производительности между марками мембран и внутри марок, получаем $F = 86{,}9$, что намного превышает критическую точку F – распределения даже для уровня значимости 0,05% ($F_{10,46} = 4{,}21$). Таким образом, влияние фактора марки мебраны на гидродинамическую проницаемость значимо. Однако такие высокие показатели статистической связи не должны маскировать факт весьма высокого разброса проницаемости внутри каждой марки мембраны: по имеющимся экспериментальным данным, отношение максимальной производительности к минимальной для ряда марок составляет 1,7–2,0. Если мы разделим всю область изменения проницаемости на "сферы притяжения" по правилу

$$(3) \qquad Q_{\text{кр}} = \frac{\bar{Q}_i + \bar{Q}_{i+1}}{2} ,$$

где $\bar{Q}_i$, $\bar{Q}_{i+1}$ – средние проницаемости двух соседних марок мембран, $Q_{\text{кр}}$ – граница между "сферами притяжения" (значения их приведены в табл. 1), то число ошибочных классификаций по такому решающему правилу составит 45%. Даже если мы объединим марки УАМ-400 и УАМ-500 (которые на основе имеющихся данных вообще неразделимы по правилу типа (3)), то число ошибок классификации все еще составит 23%. Поэтому фактор "марка мембраны" нельзя считать достаточно информативным для подбора мембран, например, для расчета мембранных аппаратов.

Рассмотренный подход с использованием методов математической статистики для характеристики мембран перспективен для классификации и идентификации

типоразмерных рядов мембран, различающихся материалом, структурой, способом синтеза, для более точной маркировки мембран одного типа, для надежного обоснования условий получения мембран с улучшенными разделительными свойствами, а также может служить дополнительным инструментом в развитии теории мембранного разделения.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Академии наук УССР, Киев

Поступило 24 XII 1986

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы: теория и расчет. М.: Химия, 1986. 271 с.
2. *Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 231 с.

УДК 666.32:621.9:543.42

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик АН УССР А.Т. ПИЛИПЕНКО, Б.Ю. КОРНИЛОВИЧ, Н.Г. ВАСИЛЬЕВ

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ

Диспергирование слоистых силикатов может даже в относительно мягких условиях приводить к глубоким изменениям структуры [1, 2], а также физико-химических свойств поверхности [3, 4], что в значительной мере определяет эффективность их последующей переработки и использования. Одним из наиболее широко распространенных и важных представителей силикатов с расширяющейся структурной ячейкой является монтмориллонит, для которого характерно наличие развитого гетеровалентного изоморфизма как в тетраэдрических, так и в октаэдрических сетках, обусловливающего высокую емкость обмена минерала. Вследствие значительного структурного несовершенства слоистых силикатов группы монтмориллонита изучение этих минералов рентгенографическим методом и, особенно, анализ их изменений при механохимических воздействиях, которые сопровождаются дальнейшим разупорядочением структуры, имеют существенные ограничения. Поэтому исследование процессов, происходящих при активации катионзамещенных монтмориллонитов с использованием метода ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si в твердой фазе представляет существенный научный и прикладной интерес.

Для исследования взяты монтмориллониты Пыжевского и Огланлинского месторождений, значительно различающиеся по химическому составу [5]. Очистку и приготовление катионзамещенных форм минералов проводили по методике [6]. Рентгенографический анализ выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-1. Воздушно-сухие образцы диспергировали в механической агатовой ступке с экспозицией от 15 мин до 1 ч. Спектры ЯМР сняты на спектрометре СХР-200 со сверхпроводящим соленоидом на частоте 52,15 МГц для ядер ^{27}Al и 39,76 МГц для ядер ^{29}Si с применением сверхбыстрого вращения образцов под магическим углом.